

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11035784 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 02 . 99**

(51) Int. Cl

**C08L 51/00**  
**C08J 9/04**  
**C08J 9/06**

(21) Application number: **09208336**

(22) Date of filing: **18 . 07 . 97**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **IKEGAMI YUKIHIRO**  
**KASAI TOSHIHIRO**

(54) **PLASTISOL**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a non-vinyl chloride-based plastisol or a foaming plastisol having excellent storage stability and film-forming properties and, in addition, excellent performances in flexibility, elasticity, recovery from deformation, etc.

**SOLUTION:** This plastisol comprises, as the essential components, (A) an acrylic polymer particles and (B) a

plasticizer, and the acrylic polymer particles (A) being composed of (a-1) a core phase and (a-2) a shell phase. The core phase (a-1) is a crosslinked polymer phase having a glass transition temperature of not higher than 30°C which is crosslinked with a crosslinking monomer and obtained from monomers excluding the crosslinking monomer. The shell phase (a-2) is a non-crosslinked polymer phase having a glass transition temperature of not lower than 50°C.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35784

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00
C 0 8 J 9/04	1 0 2	C 0 8 J 9/04
9/06	C E Y	9/06
		C E Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-208336

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月18日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 笠井 俊宏

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 プラスチゾル

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性、成膜性に優れ、かつ、柔軟性、弾力性、発泡性、および変形に対する回復性などにおいても優れた性能を有する、非塩ビ系プラスチゾルまたは発泡性プラスチゾルを提供する。

【解決手段】 アクリル系重合体粒子 (A) および可塑剤 (B) を必須成分とするプラスチゾルであって、アクリル系重合体粒子 (A) が下記に示すコア相 (a-1) およびシェル相 (a-2) から成ることを特徴とするプラスチゾル。

コア相 (a-2) : 架橋性モノマーにより架橋されており、かつ、架橋性モノマー以外のモノマーから求められる計算 T<sub>g</sub> が 30℃ 以下である架橋重合体相。

シェル相 (a-2) : 計算 T<sub>g</sub> が 50℃ 以上である非架橋重合体相。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル系重合体粒子（A）および可塑剤（B）を必須成分とするプラスチックであって、アクリル系重合体粒子（A）が下記に示すコア相（a-1）およびシェル相（a-2）からなることを特徴とするプラスチック。コア相（a-1）：架橋性モノマーにより架橋されており、かつ、架橋性モノマー以外のモノマーから求められるガラス転移点が 30℃以下である架橋重合体相。

シェル相（a-2）：ガラス転移点が 50℃以上である非架橋重合体相。

【請求項 2】 アクリル系重合体粒子（A）のコア相（a-1）とシェル相（a-2）がそれぞれ下記に示すモノマー群（M1）、（M2）からなることを特徴とする請求項 1 のプラスチック。

モノマー群（M1）：アルキル（メタ）アクリレート 75.0～99.5 重量%、分子内に 2 個以上の重合性基を有する架橋性モノマー 0.5～15.0 重量%、その他の共重合可能なビニル系モノマー 0～10.0 重量%。

モノマー群（M2）：アルキル（メタ）アクリレート 80.0～100.0 重量%、その他の共重合可能なビニル系モノマー 0～20.0 重量%。

【請求項 3】 請求項 1 記載のプラスチックに発泡剤を添加してなる発泡性プラスチック。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貯蔵安定性（ポットライフ）に優れたプラスチック組成物、さらに詳しくは該プラスチック組成物を加熱して得られる塗膜の柔軟性、弾力性に優れ、及び発泡仕様とした時の発泡性及び発泡体の変形に対する回復性に優れたアクリル系プラスチックに関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、工業的に広く用いられているプラスチックは、塩化ビニル重合体粒子を可塑剤に分散させた塩ビゾルが主流である。塩ビゾルは、使用目的に応じて充填剤、顔料、熱安定剤、発泡剤、希釈剤等を添加し、自動車外装用塗料、カーペットのバックリング剤、壁紙用、床用、塗料用等広い分野で使用されている。

【0003】しかしながら、塩ビゾル製品は、焼却時に塩化水素ガスを発生し焼却炉を著しく損傷することが指摘されている。また、同時に有害物質であるダイオキシンを発生したり、オゾン層破壊や酸性雨の原因になる等、昨今の地球環境問題から考慮しても多くの問題点をかかえており、各商品分野で塩ビゾルに替わるプラスチックの登場が待たれていた。

【0004】これらの問題を解決する非塩ビ系プラスチックとして、特開平 6-322225 号公報には極性基を有するポリマーにより被覆されたコアシェル構造重合

体からなるアクリル系プラスチックが提案されている。同公報によれば、コアシェル構造とすることにより、均一構造の重合体に比べてゾルの貯蔵安定性（ポットライフ）が向上できるとしている。

【0005】しかしながら、プラスチックに要求される性能には、例えば塗膜とした場合の柔軟性と耐ブロッキング性のように相反する性能が多く、これらの性能のバランスを全て兼ね備えたものとするには、単にコアシェル構造を利用するだけでは困難であり、実用性に乏しい。とりわけ壁紙用途や人造皮革用のようにゾルに発泡剤を配合して発泡仕様とする場合、高い発泡率で均一に発泡すること（以後、発泡性と言う。）と、発泡した塗膜が変形に対して良好な回復を示すこと（以後、回復性と言う。）を併せ持つことが必要である。

【0006】上記特許公報に開示されているアクリル系プラスチックは、貯蔵安定性は改良されているものの、柔軟性が乏しいために発泡仕様としても均一に発泡せず、またエンボス加工性も悪い。さらに、発泡体が弾力性に乏しいために回復性がなく、割れたり凹んだままになりやすい発泡体しか得られない。したがって、エンボス加工などにより意匠性が重視される壁紙などの用途においては、実用に耐えられないのが現状である。

【0007】別に、特開平 8-060600 号公報には、アクリル系重合体にマイクロカプセル型発泡剤を配合することにより、発泡性に優れた壁紙用プラスチックが開示されている。しかしながら、この場合も発泡性とそれ以外の物性を同時に満足することはできない。例えば、発泡性を向上するために重合体のガラス転移点（以下、Tg と記す。）を低下して柔らかくした場合、塗膜を積層した場合などにブロッキングしたり、あるいは、発泡体に荷重をかけた場合に発泡体が凹んだまま回復しない、といった問題点がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、貯蔵安定性、成膜性に優れ、なおかつ柔軟性、弾力性、発泡性、および変形に対する回復性などにおいても優れた性能を有する、非塩ビ系プラスチックまたは発泡性プラスチックを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、Tg が低くかつ架橋されているコア相、すなわち、ゴム状の弾性を有するコア層と、Tg が高く架橋されていないシェル層から成るコアシェル構造を有するアクリル系重合体を用いることにより、貯蔵安定性、成膜性、柔軟性、発泡性、および回復性などに優れた非塩ビ系プラスチックを調製することができるを見出し本発明に到った。

【0010】すなわち本発明の要旨とするところは、アクリル系重合体粒子（A）および可塑剤（B）を必須成分とするプラスチックであって、アクリル系重合体粒子

(A) が下記に示すコア相 (a-1) およびシェル相 (a-2) からなるコアシェル構造を有することを特徴とするプラスチックにある。

コア相 (a-1) : 架橋性モノマーにより架橋されており、かつ、架橋性モノマー以外のモノマーから求められる  $T_g$  が  $30^\circ\text{C}$  以下である架橋重合体相。

シェル相 (a-2) :  $T_g$  が  $50^\circ\text{C}$  以上である非架橋重合体相。

【0011】さらに本発明は、上記プラスチックと発泡剤とからなる発泡性プラスチックにある。

【0012】

$$100/T_g = W1/T_g1 + W2/T_g2 + W3/T_g3 + \dots \quad (1)$$

【0013】本発明のプラスチックは、アクリル系重合体粒子 (A) および可塑剤 (B) を必須成分とするものであり、アクリル系重合体粒子 (A) が可塑剤 (B) 中に分散された形態をとっており、アクリル系重合体粒子 (A) は  $T_g$  が  $30^\circ\text{C}$  以下で、かつ、架橋されているゴム状の弾性を有するコア相 (a-1) と  $T_g$  が  $50^\circ\text{C}$  以上で架橋されていないシェル相 (a-2) とから成るコアシェル構造を有することに特徴がある。

【0014】本発明のプラスチックを組成する成分の1つであるアクリル系重合体粒子 (A) を構成するコア相 (a-1) は、 $T_g$  が  $30^\circ\text{C}$  以下であり、架橋モノマーにより架橋構造を有する。このためゴム状の弾性を有しており、塗膜に柔軟性と弾力性を付与する作用がある。とりわけ塗膜を発泡させた場合、変形に対する回復性において著しい改良効果を示す。ここに変形に対する回復性とは、例えば発泡体を指で圧することによって生ずる凹みが、指を離れた後に速やかに復元することを言う。発泡体にこのような回復性がない場合には、例えば発泡壁紙をロール巻にした時に割れや折れ目が生じたり、エンボスが荷重によって消失するといった弊害が発生する。また、別の例として床用の化粧シートのように椅子や机などの荷重によって生じた凹みが、荷重を取り除いても永久に復元せず、美観を甚だしく損なったり、保温性やクッション性などを低下させるという弊害が発生する。こうした発泡体の回復性は、壁紙用途、人造皮革用途などで特に重要視される性能である。

【0015】コア相 (a-1) の  $T_g$  が高くなるにつれて塗膜の柔軟性は低下し、 $T_g$  が室温を大きく上回るようになると柔軟性を示さなくなる。したがって、コア相の  $T_g$  の上限は  $30^\circ\text{C}$  であり、これを超えると塗膜は変形に対して追従性を失い、可撓性が不足して割れが生じたり、発泡率の低下や均一性の低下、さらには発泡体が割れやすくなる。コア相 (a-1) の  $T_g$  は、好ましくは  $-60 \sim +30^\circ\text{C}$  の範囲であり、さらに好ましくは  $-4 \sim +10^\circ\text{C}$  の範囲である。

【0016】コア相 (a-1) における架橋は、コア相をゴム状の弾性体にし、変形に対する回復性を付与するのに必要である。コア相が架橋されていない場合にはゴ

\*【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、 $T_g$  は、重合体を構成する各モノマーの単独での  $T_g$  と、各モノマーの重量割合に基づいて一般的に採用されている計算法によって求められた  $T_g$  を表す。具体的には、各モノマーの単独での  $T_g$  (絶対温度) を、それぞれ  $T_g1$ ,  $T_g2$ ,  $T_g3$ , ... とし、各モノマーの重量割合 (重量%) を、それぞれ  $W1$ ,  $W2$ ,  $W3$ , ... とした場合に、重合体の  $T_g$  は次の式 (1) で求められる。

【数1】

ム状の弾性が発揮されないため、変形に対して回復性がなくなる。すなわち、変形に対して追従性はあるので割れは発生しないが、回復性がないため凹みが復元しないといった問題を生ずる。

【0017】コア相 (a-1) を架橋することの他の目的は、ゾルの貯蔵安定性を向上させることにある。コア相を架橋しない場合、コア相が可塑剤により溶解されるためにゾルの貯蔵安定性が低下する。これを防止するために可塑剤に対して相溶性の低い重合体をコア相に用いると、ゾルの貯蔵安定性は向上するが、加熱してゲル化膜を生成する際に重合体が可塑剤を保持しきれず、ブリードアウトを発生する原因になり、不適當である。

【0018】アクリル系重合体粒子 (A) を構成するシェル相 (a-2) の  $T_g$  は、 $50^\circ\text{C}$  以上であり、架橋構造を有していない非架橋重合体からなる。重合体粒子 (A) は、製造後に倉庫などで荷重がかかった状態で長期間保存されることが多く、保存中に粒子同志が融着 (ブロッキング) 現象を起して粉体としての性状を失うことがあつてはならない。そのためシェル相 (a-2) の  $T_g$  は室温を大きく上回ることが必要であり、下限は  $50^\circ\text{C}$  であり、これを超えると重合体粒子 (A) が粉体としての性状を維持することができなくなる。シェル相の  $T_g$  は、重合体粒子 (A) の耐ブロッキング性や得られた塗膜の耐ブロッキング性の向上や、生産性や長期の保管性の向上等の観点から、好ましくは  $70^\circ\text{C}$  以上であり、さらに好ましくは  $80^\circ\text{C}$  以上である。

【0019】また、加熱により重合体粒子 (A) が可塑剤を良好に吸収するとともに、膨潤・ゲル化して速やかに成膜をさせるため、シェル相 (a-2) は架橋構造を有しない非架橋重合体からなることが必要である。これは、シェル相が架橋構造を有していると、加熱しても膨潤・ゲル化が進行せず、成膜することができないためである。

【0020】コア相 (a-1) とシェル相 (a-2) とから構成されるアクリル系重合体粒子 (A) は、コア相 (a-1) が粒子中心部に位置し、シェル相 (a-2) がその周囲を被覆したコアシェル型構造であることが必要である。アクリル系重合体粒子 (A) の構成状態は、

10

\*

20

30

40

50

架橋の有無と重合体のT<sub>g</sub>が前記範囲内であれば上記のような典型的なコアシェル構造に限定されるものではなく、例えば、シェル相が2つ以上の異なる重合体からなる多段型構造をとることも可能である。

【0021】コア相(a-1)を構成する好ましいモノマー組成は、アルキル(メタ)アクリレート75.0～99.5重量%、分子内に2個以上の重合性ビニル基を有する架橋性モノマー0.5～15.0重量%、その他の共重合可能なビニル系モノマー0～10.0重量%であることが好ましい。また、シェル相(a-2)の好ましいモノマー組成は、アルキル(メタ)アクリレート80.0～100.0重量%、その他の共重合可能なビニル系モノマー0～20重量%であることが好ましい。

【0022】コア相(a-1)における架橋性モノマーの含有量が15.0重量%より多い場合、すなわち、コア相の架橋度が高すぎる場合には、重合体の柔軟性が失われ、塗膜の可撓性や発泡性、回復性が損なわれる傾向にある。さらに、加熱しても可塑剤による膨潤・ゲル化が起こらなくなり、成膜性が低下する傾向にある。一方、架橋性モノマーの含有量が0.5重量%より少ない場合、すなわち、コア相の架橋度が低すぎる場合には、コア相を架橋する効果が低く用途によっては先述したような変形に対する回復性が乏しくなる傾向にある。

【0023】架橋性モノマーの好ましい例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキサジドジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート等の2官能モノマー、あるいはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の3官能モノマーが挙げられる。

【0024】アルキル(メタ)アクリレートの好ましい例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0025】その他の共重合可能なビニル系モノマーの好ましい具体例としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有モノマー、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有モノマー、グリンジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有モノマー、他にアクリルアミド系モノマー、カルボニル基含有モノマー、シリル基含有モノマー、スチレン等が挙げられる。これらのモノマーは用途により要求される密着性、光沢、表面硬度、耐水性、耐久性などを満足する目的で添加すればよく、他のモノマー成分との共重合性が

良好であれば特に限定するものではない。

【0026】アクリル系重合体粒子(A)を形成するコア相(a-1)と、シェル相(a-2)の比率は、重量比で(a-1)/(a-2)=10/90～80/20が好ましく、さらに好ましくは20/80～60/40である。コア相(a-1)の比率が80重量%より高いと、得られる塗膜の強度が低下する傾向にある。また、コア相(a-1)の比率が10重量%より低いと、ゴム状重合体による弾性付与の効果が少なく、用途によっては発泡塗膜の弾力性、回復性が不足する傾向にある。コア相(a-1)の比率が20～60重量%の範囲にある場合、成膜性と弾力性のバランスが非常に優れている。

【0027】アクリル系重合体粒子(A)を製造する方法としては、特に限定はないが2段階以上のシード乳化重合法によりコアシェル型エマルションを製造し、それを粉体化する方法が再現性や生産性などの点から好ましい。エマルションからの粉体化の方法としては、霧状に噴霧した水媒体重合体を熱風で乾燥する噴霧乾燥法が生産性および粒子径制御の点で好ましい。

【0028】アクリル系重合体粒子(A)を、シード乳化重合法によって製造されるコアシェル型エマルションから噴霧乾燥法によって製造する場合、原料となるコアシェル型エマルションの平均粒子径は300nm以上であることが好ましい。平均粒子径がこれより小さい場合、可塑剤によるコア相(a-1)の膨潤・溶解が進行しやすく、ゾルの貯蔵安定性が低下する傾向にあり、高温での貯蔵安定性が要求される用途には適さない場合があるためである。

【0029】本発明のプラスチックを組成するもう一方の成分である可塑剤(B)は特に限定はなく、ジイソオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル系をはじめ、リン酸トリクレシル、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル等のリン酸エステル系、他にポリエステル系、アジピン酸エステル等の直鎖二塩基酸エステル系、エチレングリコール系など広く利用可能である。また、二種類以上の可塑剤を併用することも可能である。

【0030】中でもフタル酸エステル系可塑剤は、安価で入手容易なこと、また、可塑剤自体が低粘度であるためにプラスチックの粘度も低下できるなどの理由により好ましい。また、リン酸エステル系可塑剤は、難燃性が高く建築用途など防火基準が必要とされる用途に適しているため好ましい。

【0031】本発明のプラスチックにおけるアクリル系重合体粒子(A)と可塑剤(B)の配合比率は特に限定はないが、通常、(A)/(B)=100/30～100/500重量部程度であり、用途に応じて変更することができる。

【0032】本発明のプラスチックに発泡剤を添加し発泡性プラスチックとすることができ、これによってプラ

スチゾルの用途は一層拡大する。使用できる発泡剤に特に限定はないが、例えば、アゾジカルボンジアミド等のアゾ系発泡剤、p-トルエンスルホンヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)等のヒドラジド系発泡剤、ブタジエン等のガスを内包したマイクロカプセル型発泡剤等が挙げられる。

【0033】さらに本発明のプラスチック、アクリル系重合体粒子を溶解しない有機溶剤を添加しオルガノゾルとすることができる。オルガノゾルを形成するのに用いられる有機溶剤としてはミネラルターペン、ミネラルスピリット等が用いられる。また、オルガノゾルに前記の発泡剤を添加することもできる。

【0034】さらに、本発明のプラスチックは、用途に応じて各種充填材を添加し使用することができる。充填材の例としては、炭酸カルシウム、バライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪藻土、カオリン、ベントナイト、ガラス粉末、砂、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、二酸化チタン、カーボンブラック、金属石鹸、染料、顔料などが挙げられる。

【0035】また、さらに用途に応じて希釈剤や各種添加剤を配合することができる。希釈剤の例としては、ミネラルターペン等の溶解性の低い有機溶剤が挙げられる。添加剤の例としては、接着促進剤、レベリング剤、離型剤、消泡剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、香料などが挙げられる。

【0036】本発明のプラスチックは、コーティング材料用途を始めとする多種多様の用途があるが、これらに適用するには、ディップコーティング、ナイフコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング等の\*30

アクリル系重合体粒子(A)	100部
可塑剤(ジイソオクチルフタレート)	80部
炭酸カルシウム	80部
二酸化チタン	3部
ミネラルターペン	10部
発泡剤	4部
酸化亜鉛	0.5部

【0042】(2-1) 粘度  
プラスチックの粘度は、B型粘度計(トキメック(株)製、商品名VISCOMETER BL型)にて4番のコーンを用いて60rpmで測定した。測定するゾルはあらかじめ25℃に調整した。評価の基準は以下の通りである。

- ◎ <3000cps
- 3000~6000cps
- △ 6000~10000cps
- × >10000cps

【0043】(2-2) 貯蔵安定性  
プラスチックの貯蔵安定性は、ゾル調製直後の粘度と7日後の粘度を上記(2-1)に記載した方法で測定し、

\* 塗装方法が適用できる。

【0037】本発明のプラスチックは、適当な温度による加熱でゲル化し塗膜を形成することができる。ゲル化に適した温度は、塗膜厚さと加熱時間にも依存するが、通常100~260℃の温度範囲で、20秒~60分程度加熱すればよい。また用途により得られたゲル化膜に印刷、エンボス加工を施すことができる。

【0038】本発明のプラスチックは、塗料、インキ、接着剤、シーリング材等に利用でき、雑貨、玩具、工業部品、電機部品などの成型品にも応用できる。また、金属板に適用すれば防蝕性金属板とすることができる。さらに、発泡性プラスチックとしたものは、紙や布等に適用すれば、壁紙、人造皮革、敷物、衣料、防水シート等が得られるなど広汎な用途がある。

【0039】

【実施例】以下に、本発明を実施例を挙げて説明する。説明中の「部」は重量部を表す。また、実施例中の評価方法および評価基準は以下の通りである。

【0040】(1) 粉体物性

(1-1) 耐ブロッキング性

アクリル系重合体粒子(A)の耐ブロッキング性は、目視にて観察し、以下の基準で評価した。

- ◎ 凝集塊がなく、流動性が高い。
- 凝集塊がない。
- △ 凝集塊があるが、手で容易に解砕する。
- × 凝集塊があり、解砕しない。

【0041】(2) ゾル物性

本発明で用いているプラスチックは、下記のを配合し、ディスパーミキサーで1000rpm、2分間攪拌して調製したものである。

アクリル系重合体粒子(A)	100部
可塑剤(ジイソオクチルフタレート)	80部
炭酸カルシウム	80部
二酸化チタン	3部
ミネラルターペン	10部
発泡剤	4部
酸化亜鉛	0.5部

(7日後の粘度) / (直後の粘度) の値により以下の様に評価した。

- ◎ <1.2
- 1.2~2.0
- △ 2.0~3.0
- × >3.0

【0044】(3) 塗膜物性

得られたプラスチックをナイフコーターを用いて、膜厚0.5mmになるように厚さ2mmのガラス板に塗布し、150℃で10分間加熱し成膜した。得られた塗膜を以下の基準で成膜性および可撓性を評価した。次に、得られた塗膜を更に180℃15分間加熱することにより発泡処理を施し発泡塗膜を得た。この発泡塗膜を、以

下の基準で発泡性および回復性を評価した。

【0045】(3-1) 成膜性

得られた塗膜を目視にて観察し、以下の基準で評価した。

- ◎ 均一なゲル化膜。
- 均一なゲル化膜だが、ややヘイズがある。
- △ 部分的にゲル化不良個所が認められる。
- × ゲル化が進行せず良好な塗膜が得られない。

【0046】(3-2) 可撓性

得られた塗膜をガラス板から剥離し完全に二つに折り曲げ、以下の基準により評価した。

- ◎ 容易に曲がり、白可もしない。
- ヒビが入らずに曲がるが、やや白化する。
- △ 部分的にヒビが入る。
- × 完全に割れる。

【0047】(3-3) 発泡性

塗膜の発泡性は、(発泡処理後の膜厚) / (発泡処理前の膜厚) の値により以下の基準で評価した。

- ◎ > 4. 0
- 3. 0 ~ 4. 0
- △ 1. 5 ~ 3. 0
- × 1. 5 以下

【0048】(3-4) 回復性

発泡処理した塗膜を指で押しつぶし(圧縮)、1 分間放置後膜厚を測定し、(圧縮後の膜厚) / (圧縮前の膜厚) の値により以下の基準で評価した。

- ◎ > 0. 8
- 0. 5 ~ 0. 8
- △ < 0. 5
- × 発泡塗膜が割れてしまう

【0049】[実施例 1]

〔モノマー混合物 (m-1) の調製〕メチルメタクリレート 60 部、n-ブチルメタクリレート 84 部、1, 4-ブタンジオールジアクリレート 6 部を混合し、モノマー混合物 (m-1) とした。

【0050】〔モノマー混合物 (m-2) の調製〕メチルメタクリレート 343 部、メタクリル酸 7 部、乳化剤としてのジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ペレックスOTP) 7 部を混合し、モノマー混合物 (m-2) とした。

【0051】〔アクリル重合体の調製〕2 リットルの 4 つ口フラスコに、純水 725 部を入れ、いかり型攪拌棒により 150 rpm で攪拌した。窒素ガス通気により系内を置換した後、昇温を開始し内温が 80℃に達したところでラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム 3. 75 部を投入した。15 分後にモノマー混合物 (m-1) の滴下を開始し、60 分かけて全量を滴下した。内温を \*

\* 80℃に維持したまま攪拌を続け、15 分後に乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ペレックスSSL) 6 部を純水 40 部に溶解したものを添加した。さらに、内温を 80℃に維持したまま攪拌を続け、30 分後にモノマー混合物 (m-2) の滴下を開始し、180 分かけて全量を滴下した。滴下終了後、さらに 60 分間攪拌を続けたところで冷却し、固形分 40% の乳白色のエマルションを得た。

【0052】得られたエマルションをスプレードライヤー(大川原化工機(株)製、L-8 型)により噴霧乾燥を行いアクリル系重合体粒子(A-1)を得た。乾燥条件は、チャンバー入口温度 180℃、チャンバー出口濃度 75℃、アトマイザ回転数 25000 rpm であった。得られた粉体にはブロッキング物は認められず、高い流動性を示した。

【0053】〔ゾルの調製〕得られたアクリル系重合体粒子(A-1) 100 部、炭酸カルシウム(竹原化学工業(株)製、平均粒子径 15 μm) 80 部、二酸化チタン(石原産業(株)製、品番 CR-95、平均粒子径 0. 5 μm) 3 部、ジイソオクチルフタレート 80 部、ミネラルターペン 10 部、アゾジカルボンアミド(大塚化学(株)製、アゾ系発泡剤「ユニホーム AZ」(商品名)) 4 部、酸化亜鉛 0. 5 部を計量し、ディスパーミキサーにて 1000 rpm で 2 分間攪拌し均一なゾルを得た。得られたゾルの粘度を測定したところ、2880 cps であり、良好な状態であった。また、同じゾルを 25℃にて一週間保存した後、同様に粘度を測定したところ、(7 日後の粘度) / 直後の粘度 = 1. 17 であり、貯蔵安定性は良好であった。

【0054】〔ゲル化膜の作成〕得られたゾルをナイフコーターを用いて厚さ 2 mm のガラス板上に 0. 5 mm 厚になるよう塗布し、150℃のオーブンで 10 分間加熱したところ、均一で良好なゲル化膜を得た。さらに、この塗膜を 180℃で 15 分間加熱したところ、発泡剤の熱分解により塗膜が発泡した。発泡した塗膜の膜厚は約 2. 7 mm であり、発泡前の膜厚に対して 5 倍以上の発泡率であった。また、この発泡塗膜を指で強く圧迫して変形させ、1 分間放置したところ変形が回復し、膜厚は再び 2. 7 mm に戻った。

【0055】[実施例 2~8]、[比較例 1~4]

実施例 1 と同様の手法により、表 1 に示した通りの組成を有するアクリル系重合体粒子を得た。これらを実施例 1 と同様にしてゾルおよび塗膜の評価を行った。その結果を実施例 1 も含め一括して表 1 に示す。

【0056】

【表 1】

	モノマー組成 (重量%)			T <sub>g</sub> (°C)		耐 ブロッ キング	粘度	貯蔵 安定	成膜性	可撓性	発泡性	回復性
	コア相 (a-1)	シェル相 (a-2)	a 1 / a 2	(a-1)	(a-2)							
実施例 1	MMA/nBA/14BD2A 40/56/4	MMA/MAA 98/2	30/70	-2	106	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	MMA/nBA/14BD2A 38/54/8	同上	同上	同上	同上	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	MMA/nBA/14BD2A 34/50/16	同上	同上	同上	同上	○	○	○	△	△	△	△
比較例 1	MMA/nBA 40/60	同上	同上	同上	同上	△	△	×	○	○	○	×
実施例 4	MMA/nBA/16HD2A 40/56/4	同上	同上	同上	同上	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	MMA/nBA/EDMA 40/56/4	同上	同上	同上	同上	○	○	○	○	○	○	○
比較例 2	MMA/nBA/14BD2A 40/56/4	MMA/MAA/14BD2A 96/2/2	同上	同上	同上	○	○	○	×	×	×	×
実施例 6	MMA/nBA/14BD2A 24/72/4	MMA/MAA 98/2	同上	-20	同上	○	○	○	○	○	○	○
比較例 3	MMA/nBA/14BD2A 67/29/4	同上	同上	40	同上	○	○	○	○	×	△	×
比較例 4	MMA/nBA/14BD2A 40/56/4	MMA/nBA/MAA 66/32/2	同上	-2	40	×	-	-	-	-	-	-
実施例 7	同上	MMA/MAA 98/2	60/40	同上	106	○	○	○	○	○	○	○
実施例 8	同上	MMA/2EHA 98/2	30/70	同上	同上	○	○	○	○	○	○	○

【0057】表 1 中の略号は以下の通りである。

MMA	メチルメタクリレート
nBA	n-ブチルアクリレート
14BD2A	1, 4-ブタンジオールジアクリレート
16HD2A	1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート
EDMA	エタンジオールジメタクリレート
MAA	メタクリル酸
2EHA	2-エチルヘキシルアクリレート

【0058】実施例 1～3 および比較例 1 は、コア相の架橋度を変化させた例である。架橋性モノマーとして用いている 14BD2A が 8 重量%まではゾル物性および塗膜物性とも良好であるが、16 重量%になると成膜性が低下し、ゲル化膜を与えるものの、可撓性や発泡性など、全般的に物性が低下した。また、コア相が架橋されていない場合（比較例 1）は、ゾルの貯蔵安定性が低下し、さらに塗膜の回復性が不良となった。

【0059】実施例 4～5 はコア相の架橋性モノマーを変更した例である。架橋性モノマーとして炭素数の多い 16HD2A を用いた場合も、炭素数の少ない EDMA を用いた場合も、ともにゾル物性および塗膜物性とも良好であった。

【0060】比較例 2 はシェル相を架橋した例である。この場合には成膜性が著しく低下し、ゲル化膜自体が得られなかった。

【0061】実施例 6、比較例 3 はコア相の架橋成分以外の T<sub>g</sub> を変更した例である。T<sub>g</sub> を -20℃にした場合、塗膜は実用上十分な柔らかさを有しており、可撓性および発泡性、回復性に問題はなかった。一方、T<sub>g</sub> を 40℃にした場合、T<sub>g</sub> が高すぎるために塗膜が固くな

り、可撓性や発泡性が低下した。また発泡性の回復性が低下し、実用に耐えない塗膜であった。

【0062】比較例 4 は、シェル相の T<sub>g</sub> を変更した例である。この場合、シェル相の T<sub>g</sub> が低すぎるため、耐熱性が不足し、噴霧乾燥工程において重合体粒子ブロッキングを生じ、良好な粒子を得ることができなかった。

【0063】実施例 7 はコア/シェル比を変更した例であり、コア/シェル比が 60/40 の場合でも良好である。

【0064】実施例 8 はシェル相の成分を変更した例である。この場合は実施例 1 と同様、良好な結果を得た。

#### 【0065】

【発明の効果】本発明のプラスチックゾルは、ジアルキルフタレート系をはじめとする安価で工業的に有利な可塑性を用いることができ、貯蔵安定性に優れ、低粘度であり、かつ、加熱成膜性に優れ各種塗料、インキ、接着剤、粘着剤、シーリング材として、また、雑貨、玩具、各種機械、電機部品などの成形に使用できる。さらに、紙、布に適用し、壁紙、人工皮革に、金属板に適用して防蝕性を付与することができるなどその応用範囲は極めて広い。



【0066】また、本発明プラスチゾルからの塗膜は可撓性、発泡性、回復性に優れている。

【0067】さらに、本発明のプラスチゾルを適用した \*

\* 各種製品は、使用后、廃棄焼却する際に従来のプラスチゾルからの製品の如く塩素ガスを発生することもなく、環境を汚染するようなことはない。